



CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8) Applicant(s): Uwe FALK et al.			Docket No. 2002DE422
Serial No. 10/518,315	Filing Date December 16, 2004	Examiner To Be Assigned	Group Art Unit 1761
Invention: USE OF COLLOIDAL ANIONIC SILICA SOLS AS CLARIFYING AGENTS			
			
I hereby certify that this <u>DE 2 133 906 - 9 Pages</u> <i>(Identify type of correspondence)</i> is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on <u>August 25, 2005</u> <i>(Date)</i>			
<div>MARIA T. SANCHEZ <i>(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)</i>  <i>(Signature of Person Mailing Correspondence)</i></div>			
Note: Each paper must have its own certificate of mailing.			

(51)

Int. Cl.:

C 12 h, 1/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PÄTENTAMT

(52)

Deutsche Kl.: 6 d, 3

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 2 133 906

Aktenzeichen: P 21 33 906.0

Anmeldetag: 7. Juli 1971

Offenlegungstag: 27. Januar 1972

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 9. Juli 1970

(33)

Land: Großbritannien

(31)

Aktenzeichen: 33443-70

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Klärung und Stabilisierung von Bier

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Monsanto Chemicals Ltd., London

Vertreter gem. § 16 PatG: Berg, W. J., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.; Stapf, O. F., Dipl.-Ing.;
Patentanwälte, 8000 München

(72)

Als Erfinder benannt: Yarwood, Robert Dennis, Wrexham, Denbigshire (Großbritannien)

(56)

Rechercheantrag gemäß § 28 a PatG ist gestellt
Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:
DT-OS 1 642 776 21. 1. 71

BEST AVAILABLE COPY

D 1 2 1 3 3 9 0 6

DR. BERG DIPL.-ING. STAFF
PATENTANWÄLTE
8 MÜNCHEN 80, MAUERKIRCHERSTR. 45

2133906

Dr. Berg Dipl.-Ing. Staff, 8 München 80, Mauerkircherstraße 45

Ihr Schreiben

Unser Zeichen

Datum

7. Juli 1971

Anwaltsakte 21 267

Be/Ro

Monsanto Chemicals Limited
London (Groß-Britannien)

"Verfahren zur Klärung und Stabilisierung von Bier"

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Klärung und Stabilisierung von Bier.

Bei der Herstellung von Bier läßt man im allgemeinen der Fermentationsstufe wenigstens eine Lagerdauer bei niederen

Case No. R-645

-2-

109885/0223

Temperaturen folgen. Während der Lagerung reift das Bier in der Würze, während gleichzeitig Protein und anderes colloidales, organisches Material, das anfangs in der Lösung enthalten ist, einer Coagulation und Ausfällung unterliegt. Das ausgefällte Material wird dann durch Filtrieren entfernt.

Ein mitunter auftretendes Problem besteht darin, daß die Ausfällung zu dem Zeitpunkt, bei dem das Bier filtriert und von der Brauerei zum Versand gebracht wird, noch nicht beendet sein kann, was zur Folge hat, daß das Bier zu dem Zeitpunkt bei dem es an den Verbraucher verkauft wird, eine Trübung entwickelt hat.

Es wurden bereits verschiedene Verfahren vorgeschlagen, für die Coagulation und Ausfällung der organischen Colloidstoffe Sorge zu tragen, d.h. das Bier völlig zu stabilisieren bevor es die Brauerei verläßt. Hierzu gehören die Zugabe verschiedener Reagentien, die sich auf irgendeine Weise mit den dispergierten, organischen Colloidstoffen unter Bildung unlöslicher Komplexe kombinieren und auf diese Weise sicherstellen, daß im wesentlichen keine derartigen organischen Colloidmaterialien in dem Bier nach dem Filtrieren verbleiben. Zu für diesen Zweck vorgesehenen Reagentien gehören verschiedene Formen von Silicagelen.

Es wurde nunmehr gefunden, daß Silicasole gegenüber Silicagelen als klärende und stabilisierende Mittel für Bier vor-

teilhafter sind und demgemäß mischt man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Silicasol mit einem ungeklärten Bier, wodurch man eine Ausflockung eintreten läßt und trennt dann ein klares Bier von der Ausfällung.

Vorzugsweise ist das Silicasol ein Aquasol, wobei jedoch das Dispersionsmedium alkoholisch oder wässrig alkoholisch sein kann. Es wird normalerweise eine solche Solmenge verwendet, daß 0,01 - 0,2 g Siliciumdioxid/100 ml Bier vorhanden sind, und es wird ein Bereich von 0,04 - 0,07 g Siliciumdioxid/100 ml Bier bevorzugt. Mengen im Bereich von 0,07 - 0,2 g oder sogar noch höher pro 100 ml Bier sind wirksam, wobei jedoch die Verwendung solcher Mengen im allgemeinen nicht erforderlich ist.

Es ist darauf hinzuweisen, daß von den Solen auf gleicher Siliciumdioxidgewichtsbasis als Klärungsmittel die mit geringeren Partikelgrößen wirksamer sind als solche mit größeren Partikelgrößen. So sind Sole mit Partikelgrößen entsprechend einer Oberfläche von ungefähr $120 - 340 \text{ m}^2/\text{g}$ Siliciumdioxid sehr wirksam, wenn sie in Mengen von 0,06 - 0,07 g Siliciumdioxid/100 ml Bier verwendet werden, während die Wirksamkeit bei einer spezifischen Oberfläche von $120 - 60 \text{ m}^2/\text{g}$ abnimmt.

Andererseits wird die Ausflockung und Sedimentationsgeschwindigkeit mit abnehmender Partikelgröße des Siliciumdioxids

langsamer, so daß die optimalen Sole, solche mit spezifischen Oberflächen, sich in der unteren Hälfte des Bereichs von 120 - 340 m²/g Siliciumdioxid, beispielsweise von 120 - 250 m²/g Siliciumdioxid, zu befinden scheinen.

Bei den bevorzugten Aquasolen liegt das Siliciumdioxid in Form von getrennten, dichten, amorphen Siliciumdioxidpartikeln vor. Es sind verschiedene Verfahren zur Herstellung derartiger Sole bekannt. Diese Sole haben eine maximale Stabilität, wenn das wässrige Dispersionsmedium leicht alkalisch (pH 9-11) ist, und wenn derartige Sole in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden, ist es von Bedeutung, daß die mit dem Bier gemischte Menge den pH-Wert des Biers nicht um mehr als 1/2 pH-Einheit erhöhen sollte. Die Silicaaquasole enthalten normalerweise wenigstens 15 Gew.-% Siliciumdioxid und es können Sole mit Siliciumdioxidkonzentrationen bis zu 60 Gew.-% hergestellt werden. Bei Solen, die 15 oder mehr Gew.-% Siliciumdioxid enthalten, ist normalerweise das als wirksames Klärungsmittel in dem erfindungsgemäßen Verfahren erforderliche Solvolumen beträchtlich geringer als die oben angegebene kritische Menge.

Das Silicasol wird dem Bier vorzugsweise während oder bei Beginn der Lagerzeit bei oder unter den gewöhnlichen Raumtemperaturen zugegeben. Während der Kühlagerung wird die Temperatur normalerweise im Bereich von 0 - 5°C gehalten. Die Silicasole sind bei höheren Temperaturen, beispielsweise bis zu 30°C, wirksame Klärungsmittel, aber aus anderen

Gründen ist es unerwünscht, das Bier bei Temperaturen über ungefähr 20°C zu halten. Die Ausfällung kann mittels herkömmlicher Verfahren beispielsweise durch Siphonieren, Decantieren, Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt werden.

Die Erfindung wird durch das nachfolgende Beispiel erläutert:

In einer Versuchsreihe wurde SilicaaquaSol zu einer gerührten Probe von ungeklärtem Bitterbier mit einem pH-Wert von 4,0 zugegeben und das Gemisch in einen "Crowe"-Zylinder eingebracht und ohne Rühren bei Raumwärme (18°C) gehalten. Bei jedem Versuch erfolgte eine Ausfällung in der Probe innerhalb von 5 Minuten. Die Zugabe des Silicasols erhöhte nicht den pH-Wert des Biers über 4,1. Normalerweise setzt sich die Ausfällung am Boden des Gefäßes innerhalb von 30 Minuten ab und verdichtet sich danach langsam auf ein geringeres Volumen. Das Ablagerungsvolumen wurde nach 1 1/2, 3, 21 Stunden und nach 4 Tagen gemessen und die Klärung der überstehenden Flüssigkeit visuell bestimmt. Die überstehende Flüssigkeit konnte absiphoniert werden oder Ausfällung konnte durch Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt werden. Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen, wobei bei den Versuchsreihen verschiedene Silicasole zur Kennzeichnung der geeigneten Konzentration und spezifischen Oberfläche verwendet wurden.

Dem Bier zugegebene Sole		Dem Bier zugegebenes SiO ₂ (g/100 ml Bier)	Vol/Vol % in dem Bier gebildete Ablagerung				Klarheit des Bieres		
Konzentration von SiO ₂ (Gew.-%)	Spezifische Oberfläche (m ² /g SiO ₂)		Std.	Std.	Std.	Tge.	Std.	Std.	Tge.
			1 1/2	3	21	4	3	21	4
15	75	0,033	2,1	1,9	1,3	1,1	lt	lt	zkl
		0,066	3,6	3,0	2,2	2,0	lt	zkl	kl
		0,165	10,4	9,0	6,6	5,2	kl	kl	kl
50	134	0,033	4,1	3,6	2,1	1,7	kl	kl	kl
		0,066	7,0	5,8	3,4	2,6	skl	skl	skl
		0,165	18,4	13,2	8,4	6,0	skl	skl	skl
15	170	0,033	5,2	4,0	2,2	1,7	kl	kl	kl
		0,066	8,0	6,8	3,5	2,6	skl	skl	skl
		0,165	18,0	14,4	8,6	6,8	skl	skl	skl
30	250	0,033	5,4	4,8	3,1	2,2	kl	kl	kl
		0,066	14,0	11,5	7,3	5,2	skl	skl	skl
		0,165	32,8	26,4	18,0	14,0	skl	skl	skl
30	359	0,033	7,0	4,4	2,4	2,4	kl	kl	kl
		0,066	15,0	10,4	6,2	5,2	skl	skl	skl
		0,165	35,2	26,6	18,0	14,0	skl	skl	skl

lt = leichte Trübung
zkl = ziemlich klar
kl = klar
skl = sehr klar

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zur Stabilisierung von Bier d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man ein Silicasol mit einem ungeklärten Bier mischt, eine Ausflockung erfolgen läßt und ein klares Bier von dem Niederschlag abtrennt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man eine solche Solmenge verwendet, daß 0,01 - 0,2 g Siliciumdioxid/100 ml Bier vorliegen.
3. Verfahren gemäß einem der vorausgehenden Ansprüche d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man ein Sol verwendet, das eine Partikelgröße mit einer spezifischen Oberfläche von 120 bis 250 m²/g Siliciumdioxid aufweist.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 - 3 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Silicasol ein alkali-stabilisiertes Aquasol ist, bei dem das Siliciumdioxid als diskrete, dichte, amorphe Partikeln, vorliegt, und daß die dem ungeklärten Bier eingemischte Solmenge den pH-Wert des Biers um nicht mehr als 1/2 pH-Einheit erhöht.
5. Verfahren gemäß einem der vorausgehenden Ansprüche d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Silicasol mit dem ungeklärten Bier während oder bei Beginn der Lage-

rung bei einer 20°C nicht übersteigenden Temperatur zugemischt wird.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1 im wesentlichen wie im Beispiel beschrieben.

7. Geklärtes Bier, sofern es nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 - 6 erhalten wird.

109885/0223

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.